

10/007171
11/30/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

HYOYOUNG LEE, ET AL.

For: **BISPHENYLENE-SPIROBIFLUORENE COMPOUNDS,
METHOD FOR SYNTHESIZING THE SAME, AND
ELECTROLUMINESCENCE MATERIAL AND DEVICE
HAVING THE SAME**

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Request for Priority

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely Korean application number 2001-0047452 filed August 7, 2001.

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 6/1/01

Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor
Los Angeles, California 90025
Telephone: (310) 207-3800

jc927 U.S. PRO
10/007171
11/30/01

KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2001-0047452

Date of Application: 07 August 2001

Applicant(s): Korea Electronics & Telecommunications Research Institute

23 October 2001

COMMISSIONER

[Bibliography]

[Document Name]	Patent Application
[Classification]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0003
[Filing Date]	21 August 2001
[IPC]	C07C
[Title]	Bisphenylene-spirobifluorene compounds, method for synthesizing the same, and electroluminescence material and device having the same
[Applicant]	
[Name]	Korea Electronics & Telecommunications Research Institute
[Applicant code]	3-1998-007763-8
[Attorney]	
[Name]	Young-pil Lee
[Attorney code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038378-6
[Attorney]	
[Name]	Hae-young Lee
[Attorney's code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038396-8
[Inventor]	
[Name]	Hyo-young Lee
[Resident Registration No.]	640125-1646412
[Zip Code]	305-503
[Address]	310-206, Songganggreen Apt., Songgang-dong, Yusong-gu Taejon, Rep. Of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	Ji-young Oh
[Resident Registration No.]	760220-2406110
[Zip Code]	301-020
[Address]	123-25, Munchang-dong, Jung-gu, Taejon, Rep. Of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Inventor]	
[Name]	Hye-yong Chu
[Resident Registration No.]	640803-2829416
[Zip Code]	305-390
[Address]	107-801, Narae Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep. of Korea
[Nationality]	Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Jeong-ik Lee
[Resident
Registration No.] 701216-1258215
[Zip Code] 441-113
[Address] 495-1, Seryu3-dong, Kwonseon-gu, Suwon-city, Kyungki-do
Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Seong-hyun Kim
[Resident
Registration No.] 650815-1108918
[Zip Code] 305-503
[Address] 308-404, Green Apt., Songgang-dong, Yusong-gu, Taejon,
Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Lee-mi Do
[Resident
Registration No.] 600707-2403419
[Zip Code] 305-390
[Address] 403-404, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep. of
Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Tae-hyoung Zyung
[Resident
Registration No.] 540924-1066821
[Zip Code] 305-345
[Address] 109-1504, Hanwool Apt., Shinsung-dong, Yusong-gu, Taejon,
Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Purpose] We file as above according to Art. 42 of the Patent Law
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]		
[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	18 Sheet(S)	18,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(S)	0 won
[Examination fee]	9 Claim(s)	397,000 won
[Total]	444,000 won	

[Enclosures]
1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy each

[Bibliography]

[Document Name]	Amendment to informative data
[Receiver]	Commissioner
[Filing Date]	22 August 2001
[Applicant]	
[Name]	Korea Electronics & Telecommunications Research Institute
[Applicant code]	3-1998-007763-8
[Relationship to the case]	Applicant
[Attorney]	
[Name]	Young-pil Lee
[Attorney code]	9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038378-6
[Attorney]	
[Name]	Hae-young Lee
[Attorney's code]	9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.]	2001-038396-8
[Indication of the case]	
[Application No.]	10-2001-0047452
[Application Date]	7 August 2001
[Date of Request for Examination]	7 August 2001
[Title]	Bisphenylene-spirobifluorene compounds, method for synthesizing the same, and electroluminescence material and device having the same
[Reason for submission]	
[Receipt Number]	1-1-01-0197310-39
[Receipt Data]	7 August 2001
[Document to be amended]	Application
[Items to be amended]	
[Item subject to amendment]	Inventor
[Amendment method]	Correction
[Contact of amendment]	
[Inventor]	
[Name]	Hyo-young Lee
[Resident Registration No.]	640125-1646412
[Zip Code]	305-503
[Address]	310-206, Songganggreen Apt., Songgang-dong, Yusong-gu Taejon, Rep. Of Korea
[Nationality]	Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Ji-young Oh
[Resident
Registration No.] 760220-2406110
[Zip Code] 301-020
[Address] 123-25, Munchang-dong, Jung-gu, Taejon, Rep. Of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Hye-yong Chu
[Resident
Registration No.] 640803-2829416
[Zip Code] 305-390
[Address] 107-801, Narae Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep.
of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Jeong-ik Lee
[Resident
Registration No.] 701216-1258215
[Zip Code] 441-113
[Address] 495-1, Seryu3-dong, Kwonseon-gu, Suwon-city, Kyungki-do
Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Seong-hyun Kim
[Resident
Registration No.] 650815-1108918
[Zip Code] 305-503
[Address] 308-404, Green Apt., Songgang-dong, Yusong-gu, Taejon,
Rep. of Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Lee-mi Do
[Resident
Registration No.] 600707-2403419
[Zip Code] 305-390
[Address] 403-404, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep. of
Korea
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] Tae-hyoung Zyung
[Resident
Registration No.] 540924-1066821
[Zip Code] 305-345

1020010047452

Print Date: 2001/10/24

[Address] 109-1504, Hanwool Apt., Shinsung-dong, Yusong-gu, Taejon,
Rep. of Korea

[Nationality] Republic of Korea

[Purpose] We file as above according to Art. 13 of the Patent Law
Enforcement rule, and according to Art. 8 of the Utility Model
Law Enforcement rule.

Attorney

Young-pil Lee

Attorney

Hae-young Lee

[Fee]

[Amendment fee] 0 won

[Additional Examination fee] 0 won

[Total] 0 won

Jc927 U.S. PTO
10/007171



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 47452 호
Application Number PATENT-2001-0047452

출원 년 월 일 : 2001년 08월 07일
Date of Application AUG 07, 2001

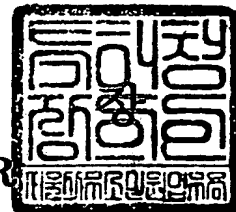
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INST



2001 년 10 월 23 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2001.08.07
【국제특허분류】	C07C
【발명의 명칭】	비스페닐렌 -스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조 방법과 이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자
【발명의 영문명칭】	Bisphenylene-spirobifluorene compounds, method for synthesizing the same, and electroluminescence material and device having the same
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효영
【성명의 영문표기】	LEE, Hyo Young
【주민등록번호】	640125-1646412
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 310동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오지영
【성명의 영문표기】	OH, Ji Young

【주민등록번호】	760220-2406110
【우편번호】	301-020
【주소】	대전광역시 중구 문창동 123-25
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	추혜용
【성명의 영문표기】	CHU, Hye Yong
【주민등록번호】	460220-2406110
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이정익
【성명의 영문표기】	LEE, Jeong Ik
【주민등록번호】	701216-1258215
【우편번호】	441-113
【주소】	경기도 수원시 권선구 세류3동 495-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성현
【성명의 영문표기】	KIM, Seong Hyun
【주민등록번호】	650815-1108918
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 그린아파트 308동 404호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도이미
【성명의 영문표기】	DO, Lee Mi
【주민등록번호】	600707-2403419
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403동 404호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정태형

【성명의 영문표기】

ZYUNG, Tae Hyung

【주민등록번호】

540924-1066821

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109동 1504호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

18 면 18,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

9 항 397,000 원

【합계】

444,000 원

【첨부서류】

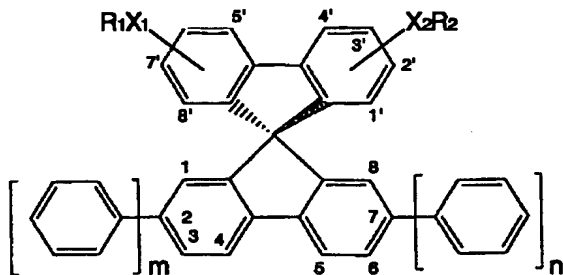
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조 방법과 이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물은 다음 식으로 표시된다.

【화학식 1】



식중, R_1 및 R_2 는 각각 서로 같거나 다르고, R_1 및 R_2 는 각각 선형 또는 분기형의 $C_1 \sim C_{22}$ 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 C, O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하고, m 및 n 은 각각 1 ~ 4의 정수이다.

【대표도】

도 9

【색인어】

비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물, 전기발광, 가공성

【명세서】**【발명의 명칭】**

비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조 방법과 이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자{Bisphenylene-spirobifluorene compounds, method for synthesizing the same, and electroluminescence material and device having the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 6에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 1$, $n = 1$)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 6에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 1$, $n = 1$)의 카본 핵자기공명 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 7에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 2$, $n = 2$)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 7에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 2$, $n = 2$)의 카본 핵자기공명 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 7에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 2$, $n = 2$)의 질량 분석 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 8에서 얻어진 화합물의 질량 분석 스펙트럼이다.

도 7은 실시예 9에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 3$, $n = 3$)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 9에서 얻어진 화합물 VI-1 ($m = 3$, $n = 3$)의 카본 핵자기공명 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명에 따른 전기발광 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

도 10은 실시예 10에서 얻어진 전기발광 소자의 포토루미네선스(PL) 및 전기발광(EL) 스펙트럼을 각각 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10: 기판, 12: 투명 전극, 14: 정공 수송층, 16: 발광층, 18: 전자 수송층, 20: 음극.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<13> 본 발명은 유기 전기발광 화합물 및 그 제조 방법과 이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자에 관한 것으로, 특히 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조 방법과 이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자에 관한 것이다.

<14> 통상적으로 저분자 소재를 이용한 전기발광 소자는 기판상에 투명 전극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 금속 전극을 고진공하에서 차례로 적층하여 형성된다. 투명 전극과 금속 전극을 전원의 (+) 단자와 (-) 단자에 각각 연결하면, 정공은 투명 전극을 통하여 정공 수송층과 발광층에 공급되고, 전자는 금속 전극을 통하여 전자 수송층과 발광층에 공급된다. 이 때, 발광층 내로 공급된 정

공과 전자가 결합하여 발광하게 된다. 유기 전기발광 소자는 기존의 LCD(liquid crystal display)에 비해 응답 속도가 빠르며, 구동 전압이 낮고 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없어 경량 박형이 가능하다. 또한, 휘도가 뛰어나고 시야각 의존성이 없는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다.

<15> 유기 전기발광 소자를 구성하는 데 사용되는 발광 재료에는 저분자 계열과 고분자 계열의 유기 재료가 있다. 저분자 계열의 유기 재료의 경우에는 진공 증착 방식에 의해 기판상에 박막을 형성하는 반면 고분자 계열의 유기 재료의 경우에는 유기 용제에 재료를 녹인 용액을 스핀 코팅(spin coating) 방식으로 처리하여 기판상에 박막을 형성하게 한다. 저분자 유기 발광 소자에 대한 상세한 기술은 미합중국 특허 제4,539,507호에서 보다 자세히 보고하였다.

<16> 발광 되는 빛의 색상은 발광 분자의 밴드갭에 따라서 바뀌게 되므로 풀 칼라 유기 전기발광 소자를 제조하는 데에 있어서 발광 파장에 따라 높은 색순도를 유지하며 동시에 저전압에서 고휘도를 갖는 적, 녹, 그리고 청색 (RGB) 발광 재료의 개발은 매우 중요하다. 특히, 청색 발광 물질의 개발은 더욱 중요하다. 그 이유는 풀 칼라 유기 전기발광 소자를 구현하는 여러 가지 방법 중의 하나로 청색 단일 발광층을 형성한 후 파장을 조절할 수 있는 소위 색 변환 물질인 CCM(color change material)을 적층하여 에너지가 가장 높은 청색 발광을 녹색과 적색으로 각각 변환하여 RGB 발광을 구현할 수 있기 때문이다.

<17> 청색 발광하는 재료로 페닐렌을 기본 구조로 하는 폴리페닐렌을 1999년에 J. 토어가 보고한 바 있다 (Adv. Mater. 1994, 6, No. 3, pp 190-198). 그러나, 상기

재료는 열적 안정성 및 색순도에서는 우수하였으나 용해성이 좋지 못한 단점이 있었다. 또한, 페닐렌의 유사체인 플루오렌을 기본 구조로 하는 재료가 유망한 것으로 알려져 그 동안 많은 연구가 있었다. 우, 인바세카란, 시앙, 루프는 플루오렌을 기본으로 하는 전기 발광 물질을 1997년에 발표하였다 (WO 97/05184). 1999년에는 페이, 유, 양에 의해서 극성의 결사슬을 갖는 플루오렌이 발표되었으나, 극성의 결사슬은 플루오렌의 문제점인 엑시머의 형성을 촉진시켜서 색순도를 떨어뜨리는 문제점이 있었다 (미합중국 특허 제5,900,327호 및 J. Appl. Phys., vol 81, pp 3294-3298). IBM의 첸, 클레너, 밀러, 스콧은 기존의 플루오렌이 엑시머의 형성으로 청색 발광의 색순도가 떨어진다는 문제점을 해결하기 위하여 안트라센과 공중합시킨 플루오렌-코-안트라센 공중합체를 개발하여 발표하였다 (미합중국 특허 제5,998,045호). 이와 같이, 플루오렌 구조를 기본으로 높은 청색 색순도와 발광 효율을 나타내는 청색 재료가 개발되어 왔다. 그러나, 플루오렌 분자 자체 구조가 갖는 평면성으로 인하여 평면성을 갖지 않은 분자 보다 상대적으로 쉽게 분자들끼리 가까와져서 발광 파장 변화를 일으키는 엑시머 현상이 나타나게 된다. 이 엑시머 현상으로 인하여 색순도를 유지하는 것이 어렵다.

<18> 실제로, 현재 널리 쓰이고 있는 청색 발광 물질은 이데미츠크-코산

(Idemitsu-Kosan)사제의 디스티릴아릴렌(DSA)계 1,4-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐(DPVBi) [호소가와, 히가쉬, 나카무라, 쿠수모토, Appl. Phys. Lett. 67 (26), 3853, 1995] 화합물이며, 이 때 휘도는 $6,000 \text{ cd/m}^2$, 발광 효율은 $0.7\text{-}0.8 \text{ lm/W}$ 이었다. 또한, 디

스티릴아릴아민계 화합물을 도핑 물질과 함께 약 두 배로 향상된 10,000 cd/m² 휘도와 1.5 lm/W의 발광 효율을 갖는다고 보고하였다. 이 때 사용된 DPVBi는 아릴렌 치환체의 입체 방해로 인하여 비평면 분자구조를 갖는다.

<19> 그에 따라, 플루오렌 특성을 가지며 동시에 비평면 구조를 갖는 스피로비플루오렌 화합물의 제조 및 그들의 유기 전기발광 소자에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 크로이더, 루포, 살벡, 센크, 스텔린 크로이더, 루포, 살벡, 센크, 스텔린은 스피로 구조를 갖는 콘쥬게이티드 폴리(스피로비플루오렌)과 그의 공중합체를 발표하였다 (미합중국 특허 제5,621,131호). 또한, 스피로비플루오렌 구조 이외의 다른 스피로 구조를 가지거나 스피로비플루오렌 구조에서 9,9'- 위치의 탄소 원소 대신에 주석, 실리콘, 게르마늄과 같은 헤테로 원소가 치환되어 있는 새로운 스피로 저분자 및 고분자 전기 발광 소재가 발표되기도 하였다 (미합중국 특허 제5,741,921호, 동 제5,763,636호 및 동 제5,859, 211호). 루포 등 (Lupo, Donald; Salbeck, Josef; Schenk, Hermann; Stehlin, Thomas; Stern, Roland; Wolf, Arno; Kreuder, Willi)에게 부여된 미합중국 특허 제5,840,217호에는 2,7- 또는 2,2'- 위치에 2 개의 같은 페닐렌기가 치환되어 있는 2,7-디페닐렌-9,9'-스피로비플루오렌과 2,2'-디페닐렌-9,9'-스피로비플루오렌의 저, 고분자 합성 방법이 개시되어 있으며, 여기서 이들을 유기 전기발광 물질로 사용할 수 있다고 기재하고 있다. 그러나, 알킬 치환체가 없는 구조는 색순도 또는 색안정성을 유지하는 데에는 효과가 있었으나, 저, 고분자 소재의 가공성 면에서는 좋지 않은 특성을 가지고 있었다. 즉, 유기 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 저, 고분자 박막으로의 가공성이 좋지 않다는 단점을 가지고 있었다.

<20> 그러나, 최근 이러한 저, 고분자의 가공성 문제를 극복하기 위하여 리츠 (Ralf-Roman Rietz, Wolfgang Wernet, 미합중국 특허 제6,132,641호)는 2,2'- 위치에 알킬 결사슬을 도입한 2,2'-디알킬-9,9'-비스스피로플루오렌과 그의 고분자 2,2'-디알킬-7,7'-폴리(9,9'-스피로비플루오렌)를 제조하여 유기 용매에 대한 용해도 뿐만 아니라 전기발광 소자에의 응용에 있어서 고분자 박막 가공성이 향상되었다고 보고하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 본 발명의 목적은 스피로비플루오렌의 우수한 청색 순도와 색안정성을 유지 하면서 동시에 박막 가공성을 향상시킬 수 있는 구조를 가지는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 제공하는 것이다.

<22> 본 발명의 다른 목적은 박막 가공성을 향상시키기 위하여 스피로비플루오렌 분자 구조를 기반으로 원하는 위치에 알킬 결사슬을 치환할 수 있는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

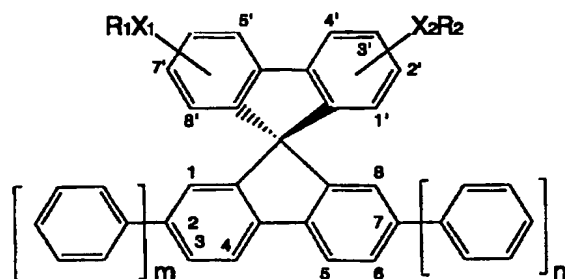
<23> 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 바와 같은 새로운 구조를 가지는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 포함하는 전기발광 재료를 제공하는 것이다.

<24> 본 발명의 또 다른 목적은 고효율, 우수한 색순도와 색안정성을 갖는 소자를 구현할 수 있도록 새로운 위치에 알킬 치환체가 도입된 구조를 가지는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 함유하는 발광층을 갖춘 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<25> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 제공한다.

<26>



<27> 식중, R_1 및 R_2 는 각각 서로 같거나 다르고, R_1 및 R_2 는 각각 선형 또는 분기형의 $C_1 \sim C_{22}$ 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 C, O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하고, m 및 n 은 각각 1 ~ 4의 정수이다. 바람직하게는, X_1R_1 및 X_2R_2 의 위치는 각각 1' 및 6' 또는 3' 및 6'이다.

<28> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조 방법에서는 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기 (여기서, R_1 , R_2 , X_1 및 X_2 는 각각 상기 정의한 바와 같음)를 가지는 비페닐 화합물을 형성한다. 상기 비페닐 화합물을 할로겐화플루오렌온과 반응시켜 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 비페닐-할로겐화플루오렌을 화합물을 형성한다. 고리화 반응에 의하여 상기 비페닐-할로겐화플루오렌을 화합물로부터 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 할로겐화스피로비플루오렌 화합물을 형성한다. 상기 할로겐화스피로비플루오렌 화합물의 할로겐을 페닐기로 치환하여 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 비스페닐렌-스피로

비플루오렌 화합물을 형성한다. 바람직하게는, 상기 비페닐일-할로젠화플루오렌을 화합물을 형성하는 단계에서는 금속과 할로젠 리간드와의 치환 반응을 이용한다. 또한 바람직하게는, 상기 비페닐일-할로젠화플루오렌을 화합물을 형성하는 단계에서는 약간 과량의 할로젠화플루오렌을 사용한다.

<29> 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기한 바와 같은 구조를 가지는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 포함하는 전기발광 재료를 제공한다. 본 발명에 따른 전기발광 재료는 상기 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 10 중량% 이상의 양으로 포함한다.

<30> 또한, 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 전기발광 소자는 양극과, 음극과, 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 함유하고 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 발광층을 포함한다. 상기 발광층 내에서 상기 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물은 10 ~ 100 중량%의 양으로 함유되어 있다.

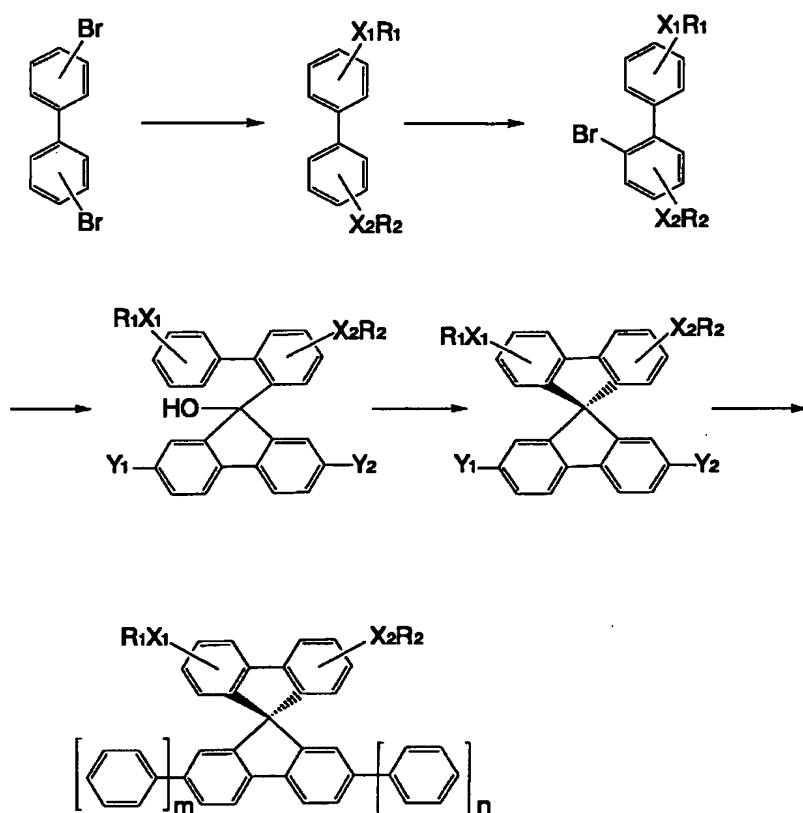
<31> 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물은 유기 용매에 대한 용해성을 증가시킬 수 있도록 새로운 위치에 알킬 치환체가 도입되어 있다. 따라서, 색순도, 색안정성이 우수할 뿐 만 아니라 유기 용매에 대한 용해도가 좋아 우수한 가공성을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 전자 재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성 능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 청색 유기 전기발광 재료를 제공할 수 있으며, 전기발광 소자의 발광

층을 형성하였을 때 박막 형성시 유기물 평면 구조에서 주로 나타나는 결정화 현상이 현저히 줄어들어 전기발광 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.

<32> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<33> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 비스페닐렌-스피로비폴루오렌 화합물을 합성하기 위한 합성 경로를 반응식 1에 개략적으로 나타내었다.

<34> 【반응식 1】

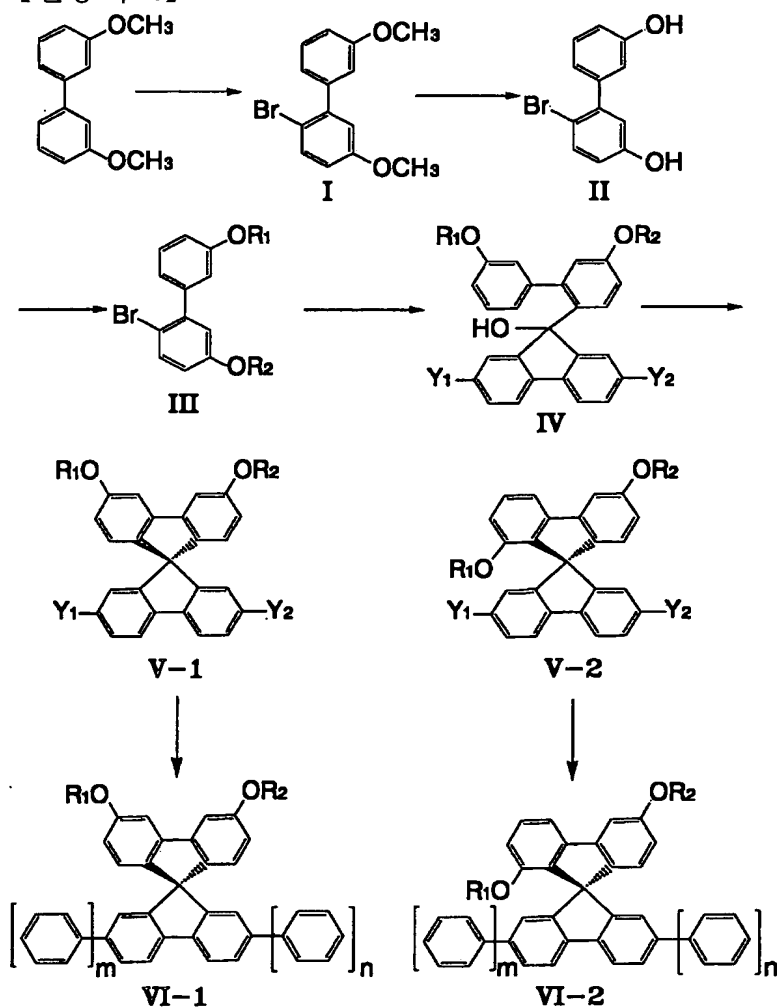


<35> 반응식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 서로 같거나 다르다. R_1 및 R_2 는 각각 선형 또는 분기형의 $C_1 \sim C_{22}$ 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 C, O, N, S, Si 및 Ge

로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함한다. 또한, Y_1 및 Y_2 는 각각 할로젠족 원소를 나타낸다. m 및 n 은 각각 1 ~ 4의 정수이다.

<36> 반응식 2는 반응식 1에서 X_1 및 X_2 가 각각 산소 원자(O)인 경우의 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 합성 경로를 예시한 것으로서, 스피로비플루오렌 화합물의 3',6'- 위치 및 1',6'- 위치 중 선택적으로 원하는 위치에 알킬 그룹을 도입하고, 2,7 위치에 페닐기를 도입하기 위한 경로를 나타내는 반응식이다.

<37> 【반응식 2】



<38> 반응식 2에 나타난 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 합성 방법에 대하여 상세히 설명한다. 스피로 화합물을 만들기 위해서는 비페닐의 2- 위치에 할로젠 원소가 고정되어야 한다. 1개 또는 2개의 알콕시 치환기가 치환된 여러 다른 종류의 2-브로모비페닐 유도체들이 스파어링 (Sparling, J.; Fung, D.; Safe, S) 등의 참고 문헌 (Biomed. Mass Spectrom. (1980), 7(1), 13-19)에 개시되어 있다.

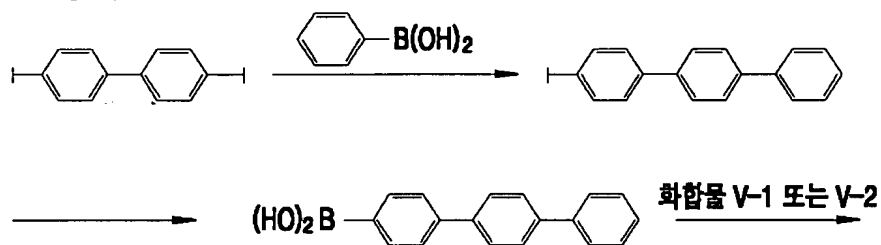
<39> 반응식 2에서는 본 발명에 따른 화합물 VI-1과, 그 기하이성질체인 화합물 VI-2를 합성하기 위하여 2-할로젠화디알콕시비페닐을 출발 물질로 하고 있다. 먼저, 화합물 I은 디알콕시비페닐을 모노-할로젠화하여 제조할 수 있으며, 그 제조 방법은 잔드르 등(Jandrue, Charles E.; Kampe, Marcis M.; Simon, Myron S.; Waller, David P.; Whritenour, David C)의 특허 WO 9304403와, 가이거 등(Geiger, Suzanne; Joannic, Michel; Pesson, Marcel; Techer, Henri; Legrange, E.; Aurousseau, Michel)의 참고 문헌 (Chim. Ther. (1966), (7), 425-37)에 개시되어 있다.

<40> 알킬기 체인 길이를 조절하기 위하여 두 개의 알콕시기를 두개의 하이드록시기로 치환시킨 화합물 II를 얻는다. 이와 유사한 반응은 맥오미 등(J. F. W. McOmie; M. L. Watts; D. E. West)의 참고 문헌(Tetrahedron, 1968, 24, 2289)에 개시되어 있다. 그 후, 두 개의 하이드록시기를 갖는 화합물 II와 체인 길이가 다른 알킬할로젠을 반응시켜 C₂, C₆, C₈, C₁₂, C₂₂ 등의 알킬기를 가지는 화합물 III을 얻을 수 있다.

<41> 상기 화합물 III에 2,7-디할로젠화플루오렌-9-온을 첨가하여 화합물 IV를 얻는다. 본 발명자들은 금속-리간드 치환 반응을 이용하여 영하 78℃ 정도의 온도에서 리튬 금속과 화합물 III의 할로젠 리간드와 금속 리간드 치환 반응을 시킨 후, 2,7-디브로모플루오렌-9-온을 첨가하여 화합물 IV를 얻을 수 있었다. 이때, 2,7-디브로모플루오렌-9-온의 브롬과 리튬 금속과의 교환 반응을 방지하기 위하여 과량의 2,7-디브로모플루오렌-9-온을 첨가하는 것이 바람직하다.

<42> 그 후, 화합물 IV의 고리화 반응에 의하여 기하 이성질체 관계에 있는 화합물 V-1 및 V-2를 얻는다. 반응 조건은 약 50-60℃의 온도에서 폴리인산과 교반하는 방법을 이용할 수 있다. 이와 같은 고리화 반응은 알콕시 그룹의 2, 4-위치에서 쉽게 전자를 줄 수 있기 때문에 일어나는 현상임을 알 수 있다. 특히, 2- 위치 보다 상대적으로 좀더 쉽게 전자를 줄 수 있는 4- 위치에서 생성되는 화합물 V-1은 반응 온도를 낮출 때 더 높은 수율을 얻을 수 있었다. 그러나, 상기 조건 하에서는 화합물 V-2에 대하여 화합물 V-1의 상대적인 수율은 70% 이내이었다. 보다 효율적인 반응 조건을 발견하기 위한 연구 결과, 염산 및 초산하에서 화합물 V-2에 대하여 화합물 V-1의 상대적인 수율이 94% 이상 얻어졌다. 마지막으로, 화합물 V-1, V-2와 페닐보릭산, 비스페닐보릭산 각각 스즈키 반응을 통하여 목적하는 화합물 VI-1 ($m=n=1$ 의 경우 및 $m=n=2$ 의 경우)과 화합물 VI-2 ($m=n=1$ 의 경우 및 $m=n=2$ 의 경우)를 각각 얻었다. 화합물 VI-1 및 화합물 VI-2의 $m=n=3$ 의 경우는 각각 반응식 3에 나타낸 바와 같은 스즈키 반응을 통하여 얻을 수 있었다.

<43> 【반응식 3】



화합물 VI-1 또는 VI-2 ($m=n=3$)

<44> 반응식 3에 나타난 바와 같이 화합물 VI-1 및 화합물 VI-2에서 $m=n=3$ 의 경우는 각각 V-1 및 V-2와 아이오도 터페닐과의 스즈키 반응을 통하여 얻어졌다. 이 때 사용된 아이오도 터페닐은 디아이오도 페닐과 페닐 보릭 산과의 스즈키 반응에 의하여 얻어졌다.

<45> 상기 설명한 바와 같은 구조를 가지는 본 발명에 따른 디알킬 비스페닐렌-스피로비플루오렌 유도체 화합물은 새로운 위치에 알킬 치환체가 도입된 단량체이기 때문에 색순도, 색안정성이 우수할 뿐 만 아니라 유기 용매에 대한 용해도가 좋아 높은 가공성을 가지고 있다. 또한, 전자 재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 청색 유기 전기발광 재료를 제공할 수 있다.

<46> 다음에, 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조 및 이를 이용하여 전기발광 소자를 제조하기 위한 구체적인 실시 예들에 대하여 설명한다.

<47> 실시예 1<48> 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐의 제조

<49> 3,3'-디메톡시비페닐(5.0 g, 23.34 mmol)을 52ml의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후 0℃까지 냉각시켰다. N-브로모숙신이미드(4.15 g, 23.34 mmol)를 63 ml의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후 그 용액을 3,3'-디메톡시비페닐 용액에 매우 천천히 약 1.5시간 동안 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 상온에서 약 12시간 동안 교반한 후, 증류수를 첨가하고 약 10분 정도 교반하였다. 그 후, 헥산으로 세 번 추출한 다음 그 추출 용액을 증류수로 세 번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 감압하에서 헥산을 제거하여 원하는 생성물(6.70 g)을 얻었다. 수율은 98%이었다. 핵자기공명(NMR) 스펙트럼에 의하여 생성물이 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐(반응식 2의 화합물 I)과 일치하는 구조를 가짐을 알 수 있었다.

<50> δ_H (CDCl₃, 400 MHz) 7.52 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.93 (m, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.75 (dd, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 3H); δ_C (CDCl₃, 75 MHz) δ 159.1, 158.7, 143.2, 142.4, 133.7, 129.0, 121.7, 116.5, 115.0, 114.8, 113.3, 112.9, 55.5, 55.3.

<51> 실시예 2

<52> 6-브로모-비페닐-3,3'-디올의 제조

<53> 삼브롬화보론(1M 농도, 디클로로메탄에 녹아있는 137 ml, 137.12 mmol) 용액을 0℃ 온도로 유지하면서, 여기에 실시예 1 에서 얻은 반응식 2의 화합물 I (6.70 g, 22.85 mmol)을 천천히 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 교반된 용액을 상온으로 올린 다음 약 12 시간 동안 계속 교반하였다. 소량의 얼음물을 반응 혼합 용액에 천천히 첨가한 후, 디클로로메탄으로 세번 추출하고, 그 추출 용액

을 증류수로 세번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후, 디클로로메탄 용매를 감압하에서 제거하여 잔류물을 얻었다. 디클로로메탄에 4% 에틸아세테이트계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제를 통하여 6-브로모-비페닐-3,3'-디올 (5.92 g, 반응식 2의 화합물 II)을 98%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 반응식 2의 화합물 II와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

<54> δ_H (CDCl₃, 400 MHz) 7.44 (d, 1H), 7.25 (t, 1H), 6.92 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.78 (d, 1H), 6.68 (dd, 1H), 5.73 (s, 1H), 5.54 (s, 1H);
 δ_C (CDCl₃, 75 MHz) δ 155.0, 154.9, 143.1, 142.3, 133.9, 129.2, 121.8, 118.1, 116.3, 116.2, 114.7, 112.8.

<55> 실시예 3

<56> 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐의 제조

<57> 실시예 2에서 얻은 6-브로모-비페닐-3,3'-디올 (5.92 g, 22.43 mmol), 1-브롬화옥탄, 탄산칼륨 (18.60 g, 134.56 mmol), 및 요오드화칼륨 (3.72 g, 22.43 mmol)을 디메틸포름아미드(60 ml)에 녹인 후, 약 150℃의 온도를 유지하면서 24 시간 동안 가열하였다. 상온으로 냉각시킨 후 증류수를 첨가하고 약 10분 동안 교반하였다. 그 후, 헥산으로 세 번 추출한 다음, 그 추출 용액을 증류수로 세번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 헥산을 감압하에서 농축시켰다. 헥산에 4% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐 (6.36 g, 반응식 2의 화합물 III, R₁ = 옥틸, R₂ = 옥틸)을 58.1%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 자

료로부터 생성물이 반응식 2의 화합물 III과 일치하는 구조를 가짐을
확인하였다.

<58> δ_H (CDCl₃, 300 MHz) 7.49 (d, 1H), 7.30 (t, 1H), 6.96-6.76 (m, 4H),
6.74 (dd, 1H), 3.98 (t, 2H), 3.91 (t, 2H), 1.80-1.74 (dt, 4H), 1.44 (dt,
4H), 1.27 (m, 16H), 0.88 (t, 6H); δ_C (CDCl₃, 75 MHz) δ 158.7, 158.3,
143.3, 142.4, 133.6, 128.9, 121.5, 117.5, 115.5, 115.3, 113.9, 112.7, 68.3,
68.1, 31.81, 31.78, 29.36, 29.30, 29.29, 29.23, 29.21, 29.17, 26.06, 25.98,
22.64, 14.1. Calc. for C₂₈H₄₁BrO₂: C, 68.70; H, 8.44. Found: C, 68.70; H,
8.50.

<59> 실시예 4

<60> 9-(5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-온의 제
조

<61> 실시예 3에서 얻은 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐 (0.598g, 1.225
mmol)을 건조된 테트라히드로퓨란(30 mL)에 녹인 다음, -78℃로 냉각시킨 후 3차
부틸리튬(1.7M, 1.44mL, 2.45mmol)을 매우 천천히 가하였다. 얻어진 결과물을
-78℃의 온도를 계속 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 건조된 테트라
하이드로퓨란(20mL)에 녹인 2,7-디브로모플루오렌-9-온 (0.497g, 1.47 mmol)을
매우 천천히 가하였고, 1시간 동안 교반한 후 상온으로 온도를 올리면서 상온에
서 반시간 동안 더 교반하였다. 소량의 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후,
포화된 소금물을 가하고 에테르로 두 번 유기층을 추출한 후, 황산나트륨으로 건

조하고, 에테르를 감압 하에서 농축하였다. 헥산의 30 ~ 40% 디클로로메탄계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 9-(5,4'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올 (0.62 g, 반응식 2의 화합물 IV, R_1 = 옥틸, R_2 = 옥틸, Y_1 = 브롬, Y_2 = 브롬)을 68%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 결과로부터 생성물이 반응식 2의 화합물 IV의 구조임을 확인하였다.

<62> $\delta_H(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 8.25 (d, 1H), 7.36-7.29 (m, 4H), 7.07-7.02 (m, 3H), 6.54 (t, 1H), 6.48 (d, 1H), 6.39 (dd, 1H), 5.65 (t, 1H), 5.61 (d, 1H), 3.94 (t, 2H), 3.52 (t, 2H), 2.41 (s, 1H), 1.76 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.42 (m, 4H), 1.34-1.27 (m, 16H), 0.90 (t, 3H), 0.88 (t, 3H). Calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_3$: C, 65.78; H, 6.46. Found: C, 65.90; H, 6.50.

<63> 실시예 5

<64> 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조 및 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조

<65> 실시예 4의 화합물 (0.5 g, 0.668 mmol) 에 초산 (50 ml)과 염산 (1 ml) 을 혼합한 후 상온에서 22시간 동안 교반하였다. 소량의 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후 디클로로메탄으로 유기층을 세 번 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 4% 디클로로메탄계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.46 g, 반응식 2의 화합물 V-1, R_1 = 옥틸, R_2 = 옥

틸, $Y_1 = \text{브롬}$, $Y_2 = \text{브롬}$)을 94%의 수율로 얻었다. 또한, 그의 기하 이성질체인 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.024g, 반응식 2의 화합물 V-2, $R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $Y_1 = \text{브롬}$, $Y_2 = \text{브롬}$)을 5%의 수율로 얻었다. 반응식 2의 화합물 V-1은 헥산과 디클로로메탄 혼합 용매를 이용한 재결정으로부터 얻을 수 있었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 결과로부터 반응식 2의 화합물 V-1 및 화합물 V-2 구조임을 각각 확인하였다.

<66> 화합물 V-1: $\delta_H(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$ 7.60 (d, 2H), 7.44 (dd, 2H), 7.29 (d, 2H), 6.82 (d, 2H), 6.66 (dd, 2H), 6.56 (d, 2H), 4.02 (t, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.31 (m, 16H), 0.88 (t, 6H). $\delta_C(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$ 159.7, 151.1, 143.0, 139.6, 139.4, 130.9, 127.3, 124.6, 121.8, 121.2, 114.7, 105.9, 68.3, 64.4, 31.8, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1. Calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{O}_2$: C, 67.40; H, 6.35. Found: C, 67.45; H, 6.40.

<67> 화합물 V-2: $\delta_C(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$ 7.59 (d, 2H), 7.43-7.30 (m, 5H), 6.83 (d, 2H), 6.64-6.62 (m, 2H), 6.51 (d, 1H), 4.01 (t, 2H), 3.51 (t, 2H), 1.81 (quint, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.34-1.24 (m, 12H), 1.08 (m, 4H), 1.02 (m, 4H), 0.88 (m, 6H) $\delta_C(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$ 159.6, 155.2, 150.0, 143.5, 143.0, 140.2, 139.3, 134.2, 130.4, 1230.0, 126.6, 124.4, 121.4, 120.8, 114.6, 112.1, 111.1, 106.2, 68.3, 67.3, 63.7, 31.9, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 26.1, 25.4, 22.7, 22.7, 14.2, 14.1.

<68> 실시예 6

<69> 2,7-비스페닐-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조

<70> 상기 화합물은 스즈키 반응 조건에 따라 준비할 수 있었다. 실시예 5의 화합물 V-1 (0.5 g, 0.68 mmol), 4-페닐 보릭산 (0.21 g, 1.71 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.24 g, 0.20 mmol), 2M-소듐카보네이트 (2.1 mL, 4.10 mmol) 및 톨루엔 (29 mL)을 동시에 혼합한 후, 액체 질소 하에서 용액을 얼리고 진공 펌프로 공기를 빼낸 후에 상온으로 온도를 올려 녹였다. 이를 두 번 더 반복한 후 질소를 주입하였다. 그 혼합 용액을 2일 동안 환류한 다음 상온으로 냉각 시켰다. 그 후, 소량의 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 유기층을 세 번 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 10 % 디클로로메탄계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제 후 헥산과 디클로로메탄 혼합 용매를 이용한 재결정으로부터 반응식 2의 화합물 VI-1 (0.407 g, $R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 1$, $n = 1$)을 82%의 수율로 얻을 수 있었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 결과로부터 반응식 2의 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 1$, $n = 1$)의 구조임을 확인하였다. 얻어진 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 1$, $n = 1$)의 프로톤 핵자기공명 스펙트럼 및 카본 핵자기공명 스펙트럼을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

<71> $\delta_H(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 7.96 (d, 2H), 7.68 (dd, 2H), 7.48-7.45 (m, 6H), 7.34-7.32 (m, 4H), 7.26 (m, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.71 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.85 (quint, 4H), 1.53 (quint, 4H), 1.44-1.35 (quint, 16H), 0.94 (t, 6H).
 $\delta_C(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 160.0, 150.9, 143.6, 141.6, 141.19, 141.18, 140.9, 129.0, 127.6, 127.3, 127.1, 124.9, 122.7, 120.8, 115.0, 106.3, 68.8, 65.3,

32.3, 29.82, 29.81, 29.7, 26.5, 23.1, 14.3. Calcd. for $C_{53}H_{56}O_2$ C, 87.80; H, 7.79. Found: C: 87.80; H: 7.77.

<72> 실시예 7

<73> 2,7-비스비페닐-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조

<74> 상기 화합물은 스즈키 반응 조건에 따라 준비할 수 있었다. 실시예 5의 화합물 V-1 (0.35 mmol), 4-비페닐 보릭산 (0.89 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.123 mmol), 2M-소듐카보네이트 (1.06 ml), 및 톨루엔 (15 ml)을 동시에 혼합한 후 액체 질소 하에서 용액을 열리고 진공 펌프로 공기를 빼낸 후, 상온으로 온도를 올려 녹였다. 이를 두 번 더 반복한 후 질소를 주입하였다. 그 혼합 용액을 2일 동안 환류한 다음 상온으로 냉각 시켰다. 그 후, 소량의 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 유기층을 세 번 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 20 % 디클로로메탄계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제 후, 헥산과 디클로로메탄 혼합 용매를 이용한 재결정으로부터 2,7-디비페닐-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.281 g, 화합물 VI-1, $R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 2$, $n = 2$)을 90%의 수율로 얻을 수 있었다. 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 2$, $n = 2$)의 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 결과로부터 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 2$, $n = 2$) 구조임을 확인하였다. 얻어진 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 2$, $n = 2$)의 프로톤 핵자기공명 스펙트럼, 카본 핵자기공명 스펙트럼 및 질량 분석 스펙트럼을 도 3, 도 4 및 도 5에 각각 나타내었다.

<75> $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 7.96 (d, 2H), 7.68 (dd, 2H), 7.59–7.52 (m, 12H), 7.40–7.38 (m, 8H), 7.01 (d, 2H), 6.68 (d, 4H), 4.04 (t, 4H), 1.80 (quint, 4H), 1.48 (quint, 4H), 1.40–1.29 (quint, 16H), 0.89 (t, 6H). $\delta_{\text{C}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 159.3, 150.9, 143.5, 141.4, 140.9, 140.8, 140.2, 140.0, 129.1, 127.7, 127.5, 127.2, 126.9, 124.9, 122.5, 120.8, 114.9, 106.1, 68.7, 65.2, 32.2, 29.8, 29.7, 29.6, 26.4, 23.0, 14.2. Calc. for $\text{C}_{65}\text{H}_{64}\text{O}_2$: C, 89.00; H, 7.35. Found: C, 88.85; H, 7.68. m/z (EI-MS): Cald. 877.20 Found 877.10

<76> 실시예 8

<77> 4''-아이오도-[1,1';4',1'']터페닐의 제조

<78> 상기 화합물은 스즈키 반응 조건에 따라 준비할 수 있었다. 4,4'-디아이오도-비페닐 (1.0 g, 2.46 mmol), 페닐 보릭산 (0.24g, 1.970 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.085g, 0.074 mmol), 2M-소듐카보네이트 (12.3 ml), 및 톨루엔 (76 ml)을 동시에 혼합한 후 액체 질소 하에서 용액을 얼리고 진공 펌프로 공기를 빼낸 후 온도를 다시 상온으로 올려 녹였다. 이를 두 번 더 반복한 후 질소를 주입하였다. 그 혼합 용액을 2일 동안 환류한 다음 상온으로 냉각시킨 후 소량의 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 유기층을 세 번 추출하였다. 그 후, 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 1% 디클로로메탄계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로부터 4''-아이오도-[1,1';4',1'']터페닐 (0.245 g, 35% 수율)을 얻었다. 핵자기공명 (NMR) 스펙트럼과 질량 분석 스펙트럼 결과로부터 구조를 확인하였다. 도 6은 4''-아이오도-[1,1';4',1'']터페닐 화합물의 질량 분석 스펙트럼이다.

<79> m/z (EI-MS): Cald. 356.01 Found 356.0

<80> 실시예 9

<81> 2,7-디터페닐-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조

<82> 비스(피나콜나토)디보론 (0.209 g, 0.821 mmol), 실시예 8에서 제조한 4''-아이오도-[1,1';4',1'']터페닐 (0.098 g, 0.274 mmol), [1,1'비스(디페닐포스피노)페로신]디클로로팔라듐 (0.007 g, 0.0082 mmol), 포타슘아세테이트 (0.08 g, 0.821 mmol), 및 디포름알데히드 (2 ml)를 동시에 혼합한 후 진공 펌프로 공기를 빼내고 질소를 주입하고 80℃에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 실시예 5에서 제조한 화합물 V-1 (0.10 g, 0.137 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.01 g, 0.821 mmol), 및 2M-소듐카보네이트 (0.174 g, 1.64 mmol)을 혼합한 다음, 액체 질소 하에서 용액을 열리고 진공 펌프로 공기를 빼내었다. 그 후, 온도를 다시 상온으로 올려 녹였다. 이를 두 번 더 반복한 후 질소를 주입하였다. 그 혼합 용액을 2일 동안 환류한 다음 상온으로 냉각 시켰다. 그 후, 소량의 증류수를 첨가하고 디클로로메탄으로 유기층을 세 번 추출한 후 황산나트륨으로 건조하고, 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 1% 디클로로메탄계를 이용한 실리카겔에서 크로마토그래피 정제로부터 2,7-디터페닐-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.085 g, 30% 수율)을 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소 분석 결과로부터 반응식 2의 화합물 VI-1 (R_1 = 옥틸, R_2 = 옥틸, $m = 3$, $n = 3$)의 구조임을 확인하였다. 얻어진 화합물 VI-1 (R_1 = 옥틸, R_2 = 옥틸, $m = 3$, $n = 3$)의 프로톤 핵자기공명 스펙트럼 및 카본 핵자기공명 스펙트럼을 도 7 및 도 8에 각각 나타내었다.

<83> $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 7.97 (d, 2H), 7.68–7.63 (m, 18H), 7.55 (d, 4H), 7.45 (m, 4H), 7.39 (m, 4H), 7.02 (t, 2H), 6.69 (d, 4H), 4.05 (t, 4H), 1.82 (quint, 4H), 1.50 (m, 4H), 1.36–1.27 (m, 16H), 0.89 (t, 6H). $\delta_{\text{C}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz})$ 160.0, 151.0, 143.6, 141.5, 141.0, 140.9, 140.6, 140.4, 140.2, 139.7, 139.65, 129.2, 127.77, 127.69, 127.56, 127.45, 127.26, 127.0, 124.9, 122.6, 120.9, 115.0, 106.2, 68.8, 65.3, 32.2, 29.8, 29.7, 26.5, 23.0, 14.2.

m/z (EI-MS): Cald. 1029.39 Found 1029.0

<84> 실시예 10

<85> 디알킬 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 이용한 전기발광 소자의 제

조

<86> 실시예 7에서 제조된 화합물 VI-1 ($R_1 = \text{옥틸}$, $R_2 = \text{옥틸}$, $m = 2$, $n = 2$)을 사용하여 전기발광 소자를 제조하였다. 도 9을 참조하여 구체적으로 설명하면, 상면에 양극으로서 인듐틴옥사이드로 이루어지는 투명 전극(12)이 패터닝되어 있는 유리 기판(10)을 깨끗이 세정한 후, 진공 증착기를 이용하여 10^{-6} 토르(torr) 이하의 압력을 유지하면서 열 증착법에 의해 상기 투명 전극(12) 위에 정공 수송층(14), 발광층(16), 전자 수송층(18) 및 음극(20)을 차례로 형성하였다.

<87> 상기와 같이 제조된 전기발광 소자에 대하여 포토루미네스스(PL) 스펙트럼 및 전기발광(EL) 스펙트럼을 평가하여 도 10에 나타내었다. 도 10에서, 최대 발광 피크는 402 nm이며, 400–500 nm 사이에 청색 전기발광을 보이고 있는 것을 알

수 있다. 발광되는 빛의 CIE 색 좌표는 (0.16, 0.09)로 색순도가 좋은 청색을 발광하며, 고휘도 및 높은 발광 효율을 보여준다.

<88> 상기 설명에서는 특정한 실시예 만을 예시하였으나, 상기 기판(10)은 유리 외에도 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어질 수도 있다. 또한, 상기 투명 전극(12)은 산화인듐(indium oxide), 산화주석(tin oxide), 산화아연(zinc oxide) 또는 이들이 혼합물을 이용하여 형성하는 것이 가능하다. 상기 투명 전극(12)에서 요구되는 투과율 및 전도성에 따라 상기 예시한 물질들을 적정 비율로 혼합하여 스퍼터링 방법에 의하여 상기 투명 전극(12)을 형성할 수도 있다.

【발명의 효과】

<89> 본 발명에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물은 새로운 위치에 알킬 치환체가 도입된 단량체이다. 즉, 본 발명에 따른 스피로비플루오렌 화합물에서 2 개의 플루오렌 고리중 한 쪽의 플루오렌 고리에는 유기 용매에 대한 용해성을 증가시킬 수 있도록 알킬기를 치환하고, 다른 쪽의 플루오렌 고리에는 청색 발광을 향상시키기 위하여 2 개의 페닐렌기를 도입하였다. 따라서, 색순도, 색안정성이 우수할 뿐 만 아니라 유기 용매에 대한 용해도가 우수하여 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 전자 재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성 능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 청색 유기

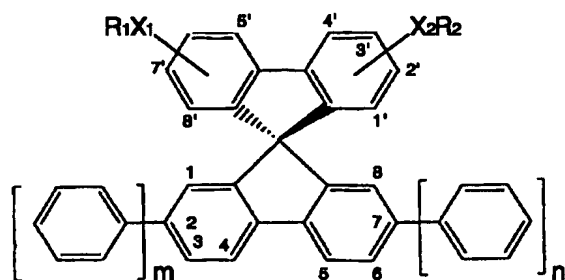
전기발광 재료를 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 전기발광 소자의 발광층을 형성하면, 상기 발광층 형성을 위한 박막 형성시 유기물 평면 구조에서 주로 나타나는 결정화 현상이 현저히 줄어들어 실제로 전기발광 소자의 수명을 연장시키는 효과를 얻을 수 있다.

<90> 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다음 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물.



식중, R_1 및 R_2 는 각각 서로 같거나 다르고, R_1 및 R_2 는 각각 선형 또는 분기형의 $C_1 \sim C_{22}$ 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 C, O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하고, m 및 n 은 각각 1 ~ 4의 정수임.

【청구항 2】

제1항에 있어서, X_1R_1 및 X_2R_2 의 위치는 각각 1' 및 6'인 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, X_1R_1 및 X_2R_2 의 위치는 각각 3' 및 6'인 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물.

【청구항 4】

X_1R_1 기 및 X_2R_2 기 (여기서, R_1 및 R_2 는 각각 서로 같거나 다르고, R_1 및 R_2 는 각각 선형 또는 분기형의 $C_1 \sim C_{22}$ 의 알킬기이고, X_1 및 X_2 는 각각 C, O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택됨)를 가지는 비페닐 화합물을 형성하는 단계와,

상기 비페닐 화합물을 할로젠화플루오렌온과 반응시켜 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 비페닐일-할로젠화플루오렌을 화합물을 형성하는 단계와,

고리화 반응에 의하여 상기 비페닐일-할로젠화플루오렌을 화합물로부터 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 할로젠화스피로비플루오렌 화합물을 형성하는 단계와,

상기 할로젠화스피로비플루오렌 화합물의 할로젠을 페닐기로 치환하여 상기 X_1R_1 기 및 X_2R_2 기를 가지는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조 방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 비페닐일-할로젠화플루오렌을 화합물을 형성하는 단계에서는 금속과 할로젠 리간드와의 치환 반응을 이용하는 것을 특징으로 하는 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 재료.

【청구항 7】

제7항에 있어서, 상기 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 10 중량% 이상의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 재료.

【청구항 8】

양극과,

음극과 ,

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 함유하고, 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

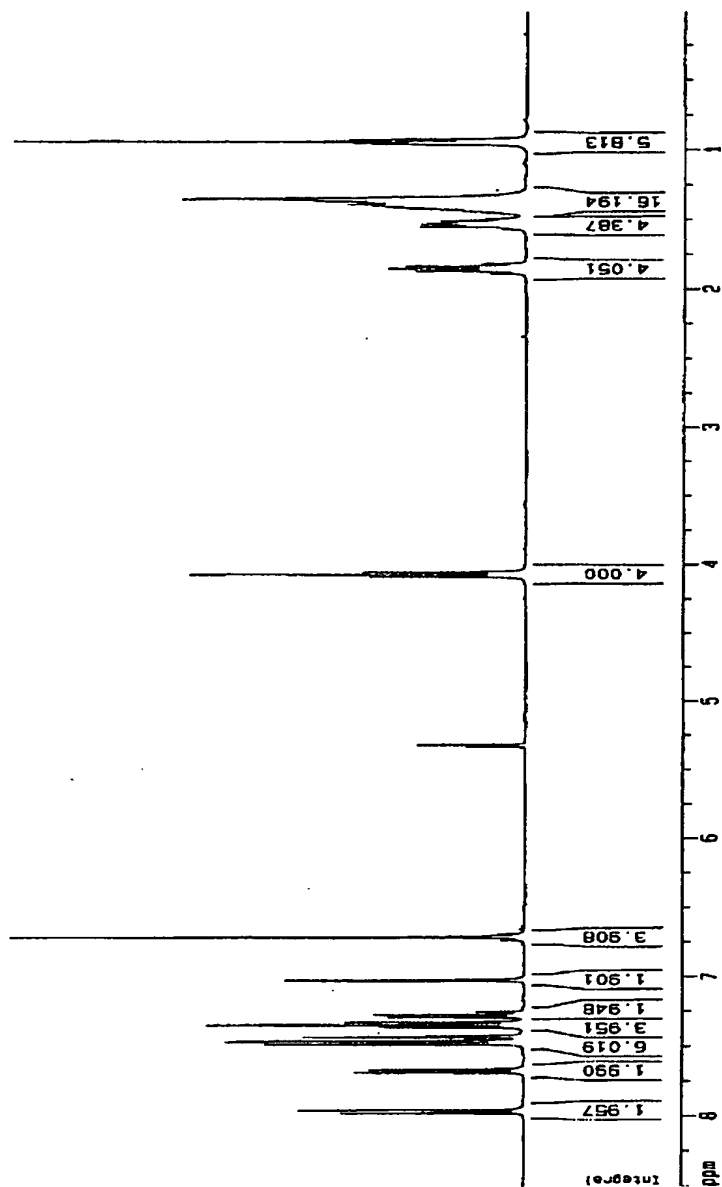
【청구항 9】

제 8항에 있어서,

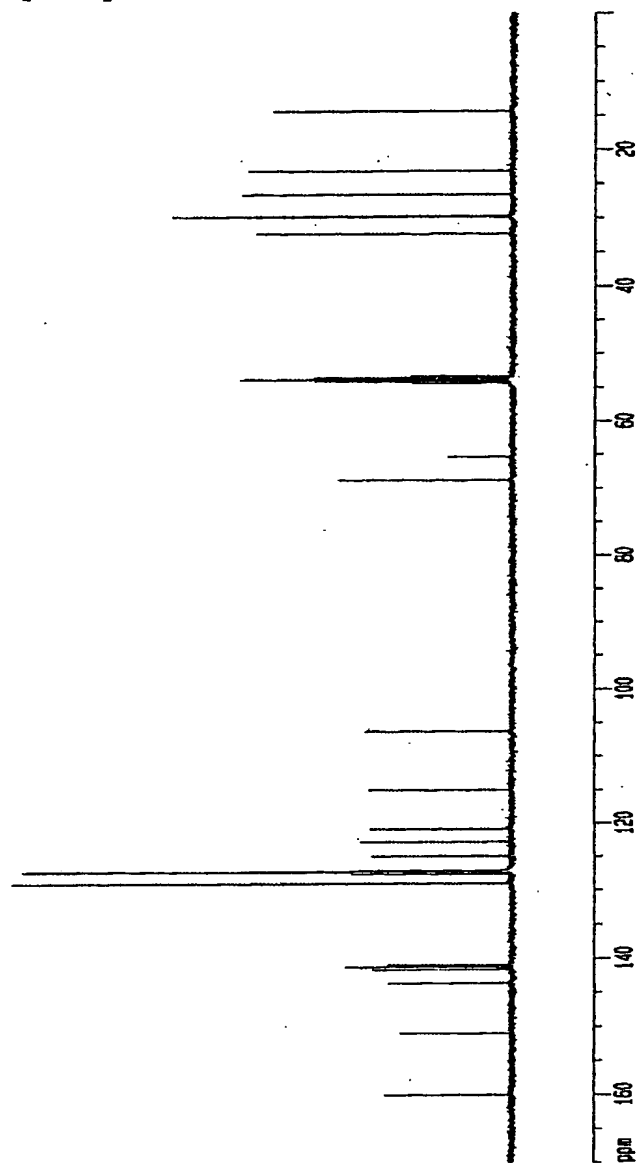
상기 발광층 내에서 상기 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물은 10 ~ 100 중량%의 양으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

【도면】

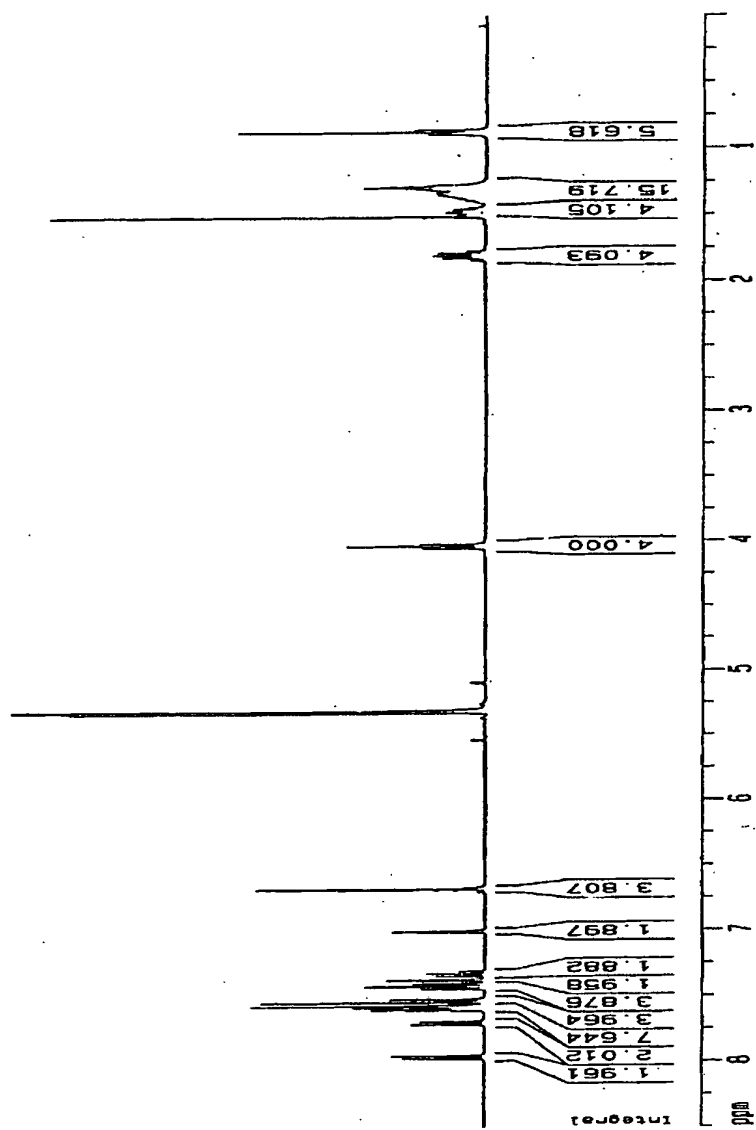
【도 1】



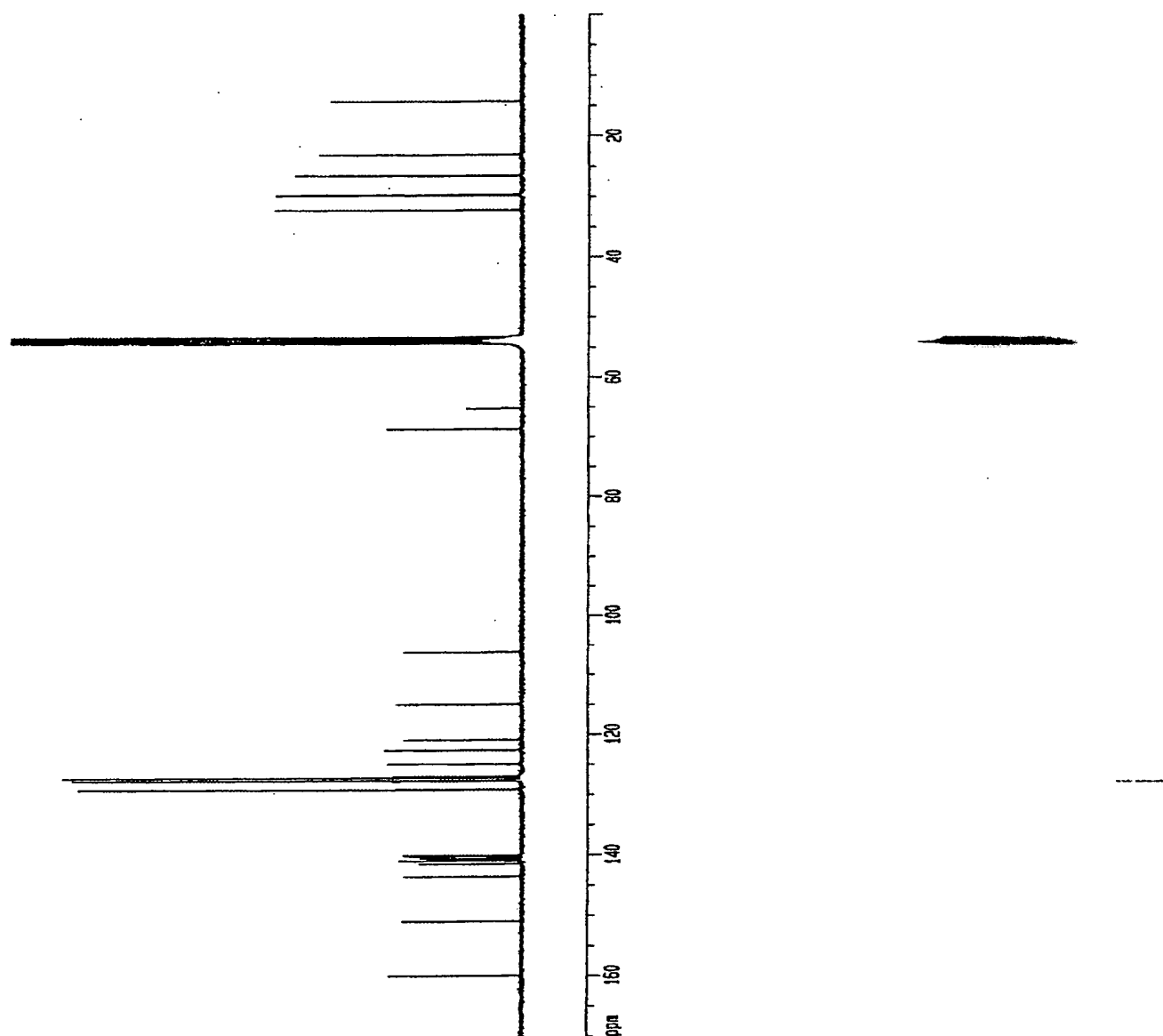
【도 2】



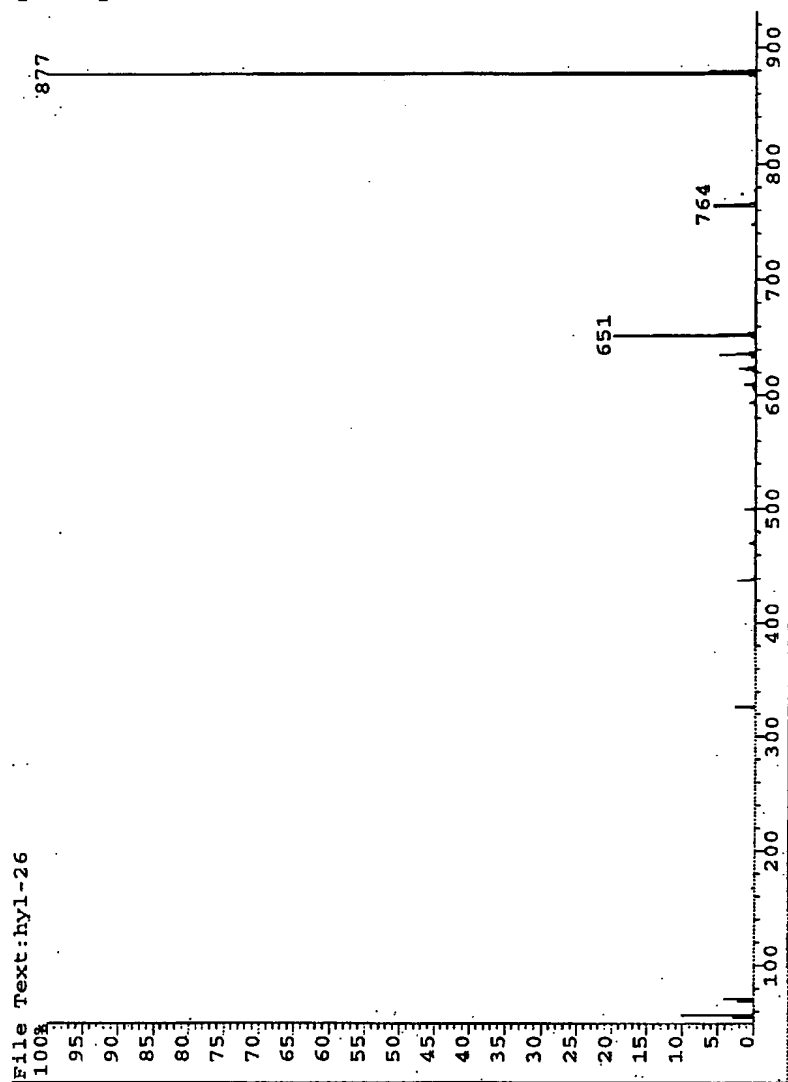
【도 3】



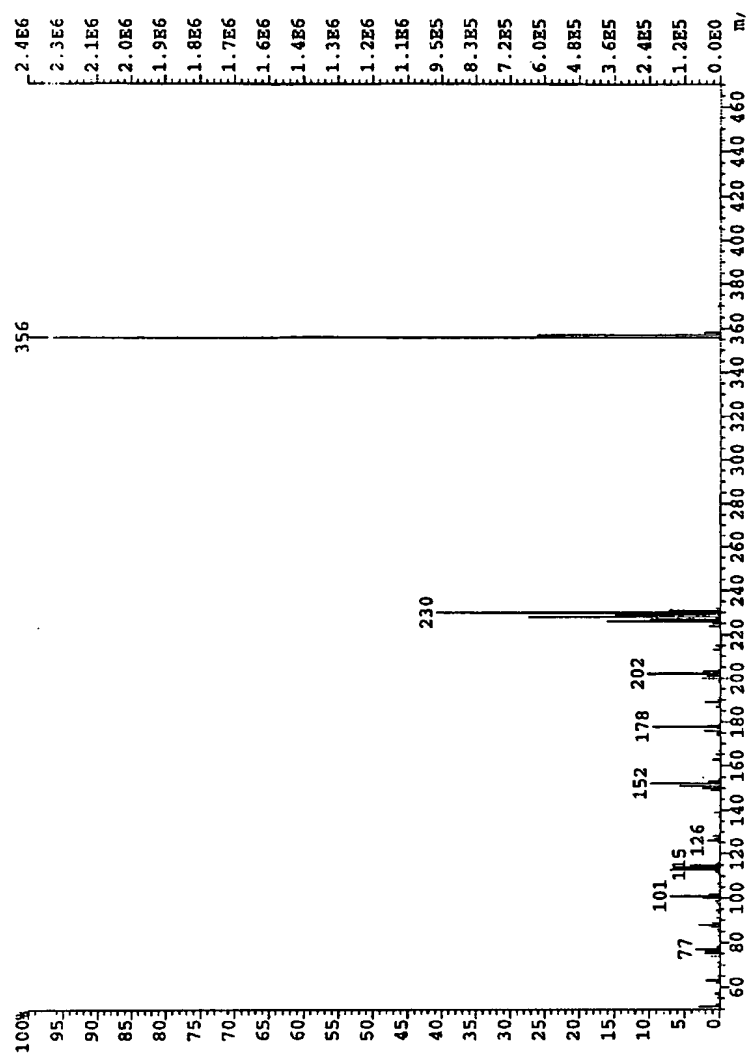
【도 4】



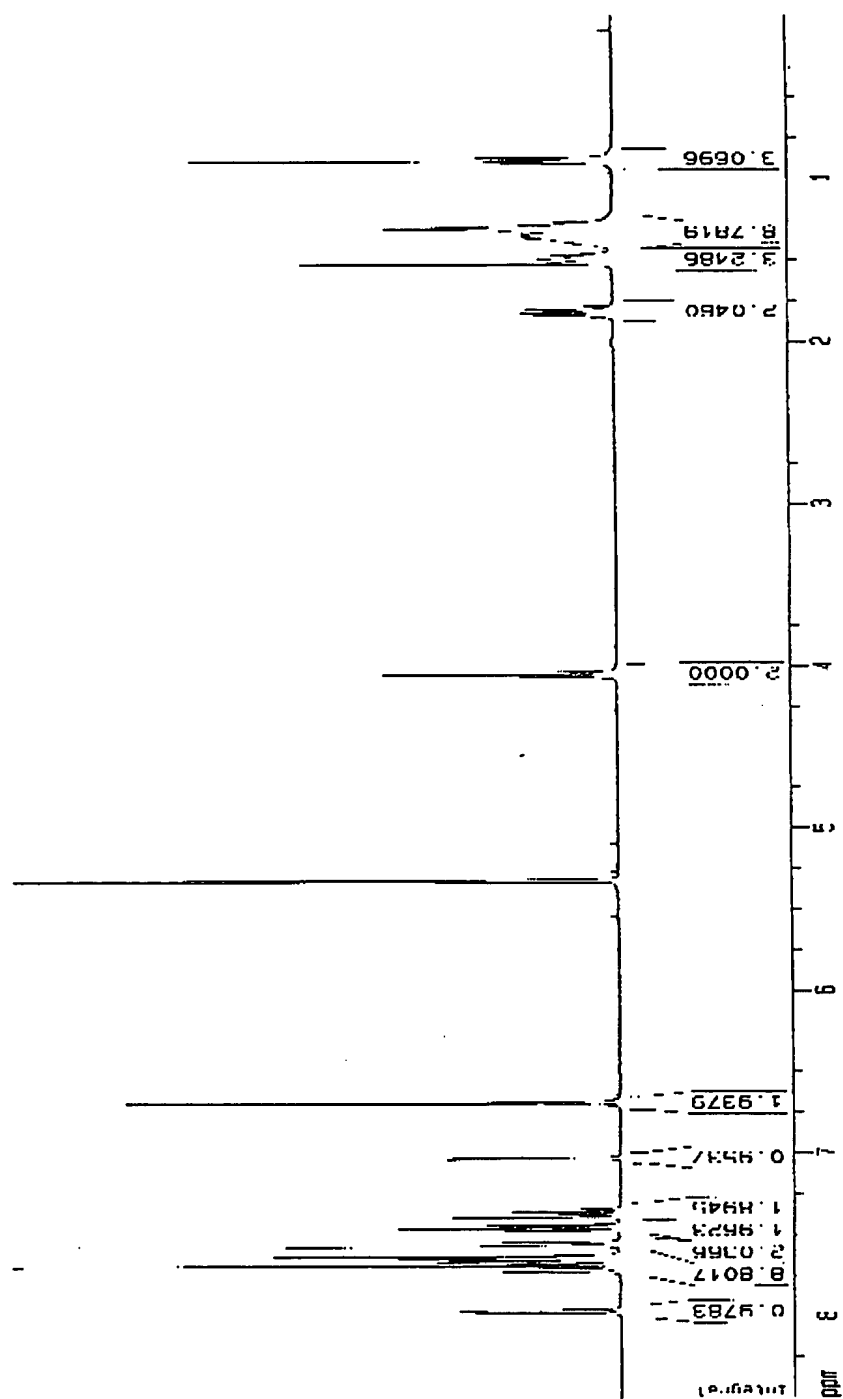
【도 5】



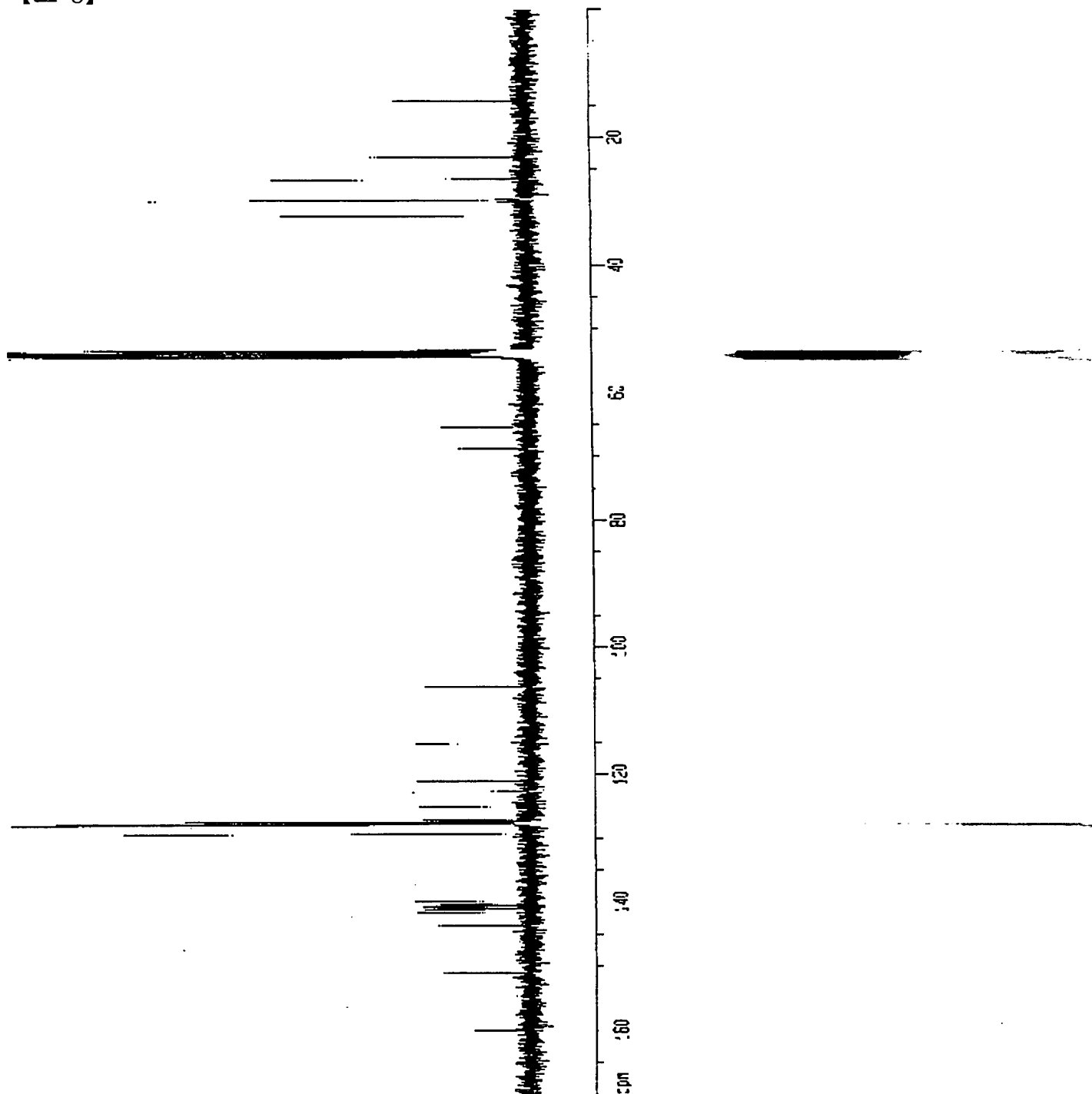
【도 6】



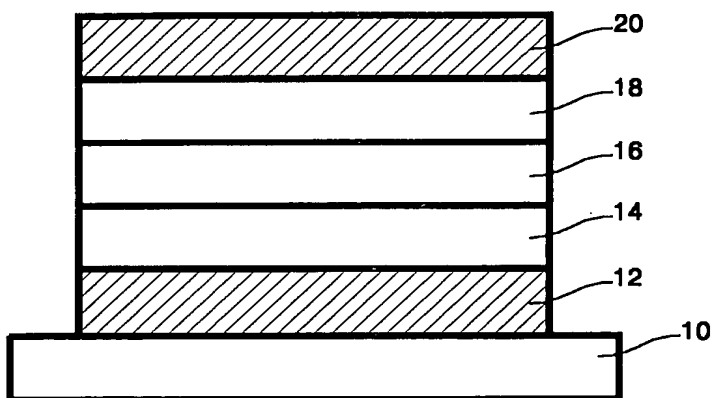
【도 7】



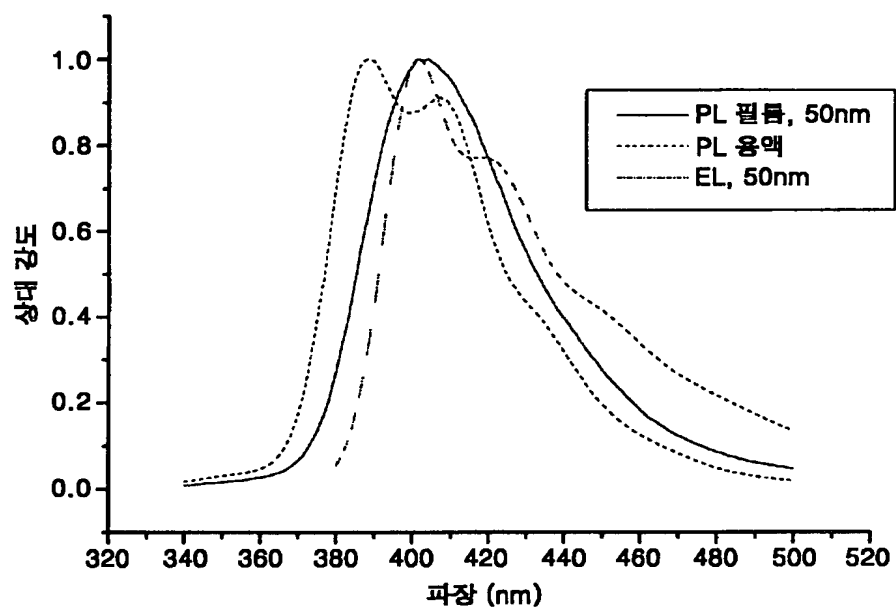
【도 8】



【도 9】



【도 10】





	【서지사항】
【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.08.22
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2001-0047452
【출원일자】	2001.08.07
【심사청구일자】	2001.08.07
【발명의 명칭】	비스페닐렌 -스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조방법과 이로 부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-01-0197310-39
【접수일자】	2001.08.07
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효영
【성명의 영문표기】	LEE, Hyo Young
【주민등록번호】	640125-1646412

【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 310동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오지영
【성명의 영문표기】	OH, Ji Young
【주민등록번호】	760220-2406110
【우편번호】	301-020
【주소】	대전광역시 중구 문창동 123-25
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	추혜용
【성명의 영문표기】	CHU, Hye Yong
【주민등록번호】	640803-2829416
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이정익
【성명의 영문표기】	LEE, Jeong Ik
【주민등록번호】	701216-1258215
【우편번호】	441-113
【주소】	경기도 수원시 권선구 세류3동 495-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성현
【성명의 영문표기】	KIM, Seong Hyun
【주민등록번호】	650815-1108918
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 그린아파트 308동 404호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

도이미

【성명의 영문표기】

DO, Lee Mi

【주민등록번호】

600707-2403419

【우편번호】

305-390

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403
동 404호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

정태형

【성명의 영문표기】

ZYUNG, Tae Hyung

【주민등록번호】

540924-1066821

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109동
1504호

【국적】

KR

enforcement rule

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조
의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
이해영 (인)

【수수료】

【보정료】

0 원

【기타 수수료】

원

【합계】

0 원